第 28 卷　第 3 期　2016年 5 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.3　May　2016

Ni-Zn-P三元合金化学镀镀液配方优化研究

张永君[1]　赵翠玲[1]　李茂东[2]　马　括[2]　王　磊[1]　倪进飞[2]　夏兰梅[1]

1. 华南理工大学机械与汽车工程学院 广州 510640;
2. 广州特种承压设备检测研究院 广州 510663

摘要：研究了镀液配方对化学镀Ni-Zn-P三元合金施镀效果的影响，探明了镀速、镀层硬度及其腐蚀防护性，以及镀层Ni，Zn和P含量的变化规律，确定了含Zn 9.50~16.57和P 7.55~13.59 (质量分数，%) 的Ni-Zn-P镀层制备工艺。对典型试样进行了SEM和XRD分析以及耐酸、耐碱及耐盐溶液腐蚀性能测试，结果表明：镀层表面平整、均匀，结构致密，具有典型的胞状/球状及条带状微观形貌；镀层主要由非晶、微晶或其混合相组成，其中Zn和P固溶于fcc的Ni晶格中；镀层耐盐、耐碱腐蚀能力较强。

关键词：化学镀　Ni-Zn-P合金　镀液配方　镀速
中图分类号：TG174.4, TQ153.2, TG178　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)03-0206-09

Optimization of Bath Formula for Electroless Plating of Ternary Ni-Zn-P Alloys

ZHANG Yongjun[1], ZHAO Cuiling[1], LI Maodong[2], MA Kuo[2], WANG Lei[1], NI Jinfei[2], XIA Lanmei[1]

1. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, China

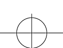
Abstract: Effect of the bath formula on electroless plating of ternary Ni-Zn-P alloys was investigated systematically in terms of plating rate, micro-hardness, chemical composition and corrosion performance of the coatings. Then the processing parameters for preparation of the coating with chemical composition of Zn 9.50~16.57 and P 7.55~13.59 (mass fraction, %) were acquired. Typical coatings were characterized by SEM and XRD, while their corrosion resistance against aqueous solutions of strong acid, strong alkali and neutral salt was also examined. The results indicated that the prepared Ni-Zn-P coatings show compact and smooth surface with a typical cellular or spherical as well as band-like morphology. The coating was mainly amorphous and micro-crystalline composed of fcc Ni-solid solution of Zn and P. The coating exhibited comparatively excellent corrosion resistance in media of 3.5% (mass fraction) NaCl and 100 g/L NaOH.

Key words: Electroless plating, Ni-Zn-P alloy, bath formula, plating rate

1 前言

作为一种以“堆积成形、分层制造”为主要特征的低温液相成形技术，化学镀条件温和，处理对象广，均镀、深镀能力强，仿形效果佳，工艺简便，节能、节材、环保，不仅可制备种类丰富的金属或合金镀层，而且镀层与基体结合牢固，能显著改善材料的耐蚀性、硬度和耐磨性、可焊性、导电性、装饰性以及抗污阻垢性等诸多性能[1-3]。然而，常规化学镀镀层，包括Ni-P及Ni-W-P、Ni-Fe-P和Ni-Cu-P等合金镀层

定稿日期：2015-09-24
基金项目：国家质检总局科技计划项目 (2013QK115) 资助
作者简介：张永君，男，1973年生，博士，副教授
通讯作者：张永君，E-mail：zhangyj@scut.edu.cn，研究方向为材料腐蚀防护与表面工程
DOI：10.11903/1002.6495.2015.196



以及基于上述合金镀层的复合镀层，相对Fe，Al和Mg等金属及其合金基体而言均属阴极性覆盖层，即相同介质环境中镀层开路电位较基体的更正，因此其腐蚀防护作用主要取决于其物理屏蔽能力。当镀层中存在孔隙、裂纹等缺陷或服役期间遭受损伤时，侵蚀性介质一旦接触基体，镀层/基体因形成大阴极/小阳极电偶对势必急剧加速基体材料的腐蚀失效进程。化学镀过程总是伴随着析氢反应的发生，镀层缺陷客观上难以完全避免，且部分镀层因工艺原因存在显微裂纹[4-6]，此外，特殊零部件或工艺成本对镀层厚度亦有限制。因此，虽然通过去除毛刺、麻点、裂纹、结瘤等基体表面缺陷或增加镀层厚度等方法可以降低镀层的孔隙率[7]，但并不能从根本上解决阴极性镀层潜在的电偶腐蚀问题。

将不同镀层进行"层叠"的复合镀因中途改变镀液体系，可造成镀层内部缺陷错位而大大降低镀层贯穿型孔隙率[7]。若控制层叠镀层各组成单元即"子镀层"具有阳极性和阴极性之别，则可进一步利用电化学阴极保护原理实现材料基体因阳极性子镀层优先"牺牲"而受到更有效保护的目的[7-9]。Ni-Zn-P三元合金不仅可作为普通镀层独立使用，而且可以作为多层防腐体系的屏障层，抑制牺牲阳极底层如Zn或Ni-Zn层的过快腐蚀[4,10]。更为重要的是，Zn元素的共沉积可以实现镀层开路电位的显著负移[5,11,12]，富Zn的Ni-Zn-P镀层甚至可以直接作为牺牲阳极保护层[5,11]。因此，研究Ni-Zn-P三元化学镀对于复合镀尤其是包含阳极性子镀层的复合镀技术的开发具有重要意义。

迄今为止，尽管Schlesinger等[10]，Bouanani等[5,13]和Valova等[4]相继对Ni-Zn-P化学镀技术展开了研究，但依然存在研究工作缺乏系统性，未能全面揭示镀液配方及施镀参数对施镀效果的影响规律等缺憾，严重影响Ni-Zn-P三元镀技术的实际应用。针对上述问题，为全面掌握Ni-Zn-P镀层制备工艺，以期为Ni-Zn-P三元镀技术的应用尤其是后续复合镀技术的开发奠定坚实基础，本文对镀液各有效组分对Ni-Zn-P施镀效果的影响进行了系统研究，并对典型试样的耐蚀性及镀层的化学成分、微观形貌和相结构进行了测试分析。

2 实验方法

试样基材为20#碳钢片，尺寸50 mm×25 mm×2 mm，一端开有ϕ2.0 mm通孔。试样处理流程如下：碱洗除油 (40 g/L NaOH，25 g/L Na_2CO_3，7 g/L Na_3PO_4，10 g/L Na_2SiO_3和1.5 g/L OP-10水基复配液，90 ℃以上，至少20 min)→水洗 (自来水冲洗后蒸馏水漂洗，后同)→砂纸打磨→水洗→无水乙醇漂洗→无水乙醇超声清洗→干燥→量尺寸 (螺旋测微器)→称质量 (Sartorius分析天平，后同)→活化 (10% H_2SO_4，室温，40 s)→水洗→化学镀→水洗→干燥→称质量→测试及分析。其中化学镀施镀过程在无外加搅拌条件下进行，镀液水浴加热，控制装载量0.588 dm^2/L，施镀时间1.5 h。镀液pH值以pHS-3C酸度计在 (25±1) ℃进行测量，以稀NaOH和稀H_2SO_4溶液进行调节。所有溶液以AR级化学试剂和蒸馏水配制。每组实验使用至少3个平行试样。

化学镀施镀效果主要评价技术指标包括：镀速，镀层硬度，镀层腐蚀防护性及其Ni，Zn和P含量。考虑到镀层成分和结构对其密度的影响，镀速以增重法表征，计算公式如下：

$$v_p = (m_{ap} - m_{bp})/(S_p \cdot t_p) \tag{1}$$

式中，v_p为平均镀速 (mg/(cm^2·h))，m_{bp}和m_{ap}分别为镀前、镀后试样质量 (mg)，S_p为试样工作表面积 (cm^2)，t_p为施镀时间 (h)。镀层硬度以MVC-1000Al显微维氏硬度计进行测量，每个试样至少取5个测试点，结果取其算术平均值。镀层腐蚀防护性以经典全浸腐蚀实验法进行测试，以pH值为7.0的3.5% NaCl (质量分数) 溶液为测试介质，控制介质体积与试样工作表面积之比 (容面比) 为10 mL/cm^2，测试温度50 ℃，测试周期48 h。测试结束后，为去除腐蚀产物，以30 g/L CrO_3+50 mL/L H_3PO_4水基溶液对试样进行清洗，水洗、干燥后称重。平均腐蚀速率v_{corr}(μg/(cm^2·h)) 计算公式如下：

$$v_{corr} = 1000 \times (m_{bc} - m_{ac})/(S_{exp} \cdot t_{corr}) \tag{2}$$

式中，m_{bc}和m_{ac}分别为腐蚀前、腐蚀并清洗干燥后试样质量 (mg)，S_{exp}为试样暴露表面积 (cm^2)，t_{corr}为测试周期 (h)。

采用Merlin高分辨场发射扫描电镜 (SEM) 进行镀层微观形貌观察。采用INCA350X-Max20型能谱仪 (EDS) 对镀层化学成分进行分析，对Ni、Zn和P含量进行定量时，其它杂质元素归零处理。利用德国Bruker D8 Advance型X射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析，测试条件如下：Cu靶，入射线波长0.15418 nm，管压40 kV，管流40 mA，扫描步长0.02°，扫描速率0.1秒/步。以全浸腐蚀实验法评价镀层腐蚀防护性能，测试条件如下：测试介质分别为强酸 (50 mL/L H_2SO_4)、强碱 (100 g/L NaOH) 和中性盐 (3.5%NaCl，调节pH值至7.0) 的水基溶液，容面比24 mL/cm^2，测试温度60 ℃，测试周期48 h。

3 镀液配方对施镀效果的影响规律

基于文献分析和大量探索性实验结果，采用单

因素实验，保持镀液中硫酸镍 ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) 含量不变，固定硫酸锌 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)、次亚磷酸钠 ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$)、柠檬酸钠 ($C_5H_6Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)、硫酸铵 ($(NH_4)_2SO_4$) 和硫脲 ($H_2NCSNH_2$) 浓度共5个因素中的4个，分别考察第5个因素对施镀效果的影响规律。具体实验方案设计见表1。

3.1 锌盐的影响

按表1中No.1方案，以锌盐浓度为变量，调整镀液配方中锌盐与镍盐摩尔浓度比 (记为 $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]=\xi$) 水平实施化学镀。结果发现：当$\xi<0.175$时虽能成功施镀，但镀层质量差，肉眼可见分布不均的粗大针孔；当$\xi\geq0.175$时方可获得完整、均匀的暗灰色镀层，镀层灰度与其Zn含量密切相关，一般Zn含量越高，镀层颜色越深。其中ξ介于0.175~1.000区间时施镀效果测试结果如图1~3所示。

由图1可见，镀速与硫酸锌用量成反比，随ξ增大，镀速遵循$\upsilon_p=-2.19\xi+3.61$函数关系线性降低，说明镀液中锌盐的存在对化学沉积过程具有显著的抑制/毒化效应，与文献[4,6,12-15]报道一致。对次亚磷酸钠具有催化活性的一般是元素周期表中第VIII族d轨道上具有空位的金属元素，如Fe，Co，Ni，Pd和Pt等[1]。虽然从电化学角度而言次亚磷酸钠可以直接实现Zn^{2+}的还原沉积，但是由于Zn自身无催化活性，在材料表面高能区如晶界、位错等部位成核后不能继续长大，因此动力学上无法实现纯Zn镀层的化学镀制备。尽管如此，Zn可在具有催化活性的沉积Ni上继续成核，通过与Ni共沉积实现持续沉积，这就是Ni-P镀层中能够引入含量可观的Zn元素的原因。锌盐对沉积过程的抑制/毒化效应，根源在于Zn的共沉积降低了Ni对次亚磷酸钠氧化的催化活性[13,16]，导致决定镀速的重要反应 $H_2PO_2^-+H_2O\rightarrow HPO_3^{2-}+H^++2H_{ad}$[17]受阻。

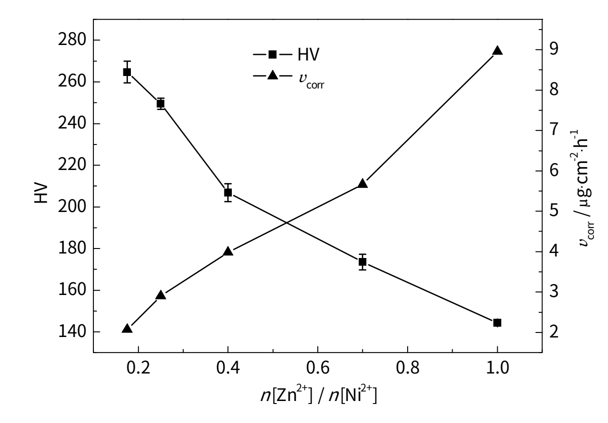


图2 $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]$对镀层硬度及υ_{corr}的影响

Fig.2 Effects of molarity ratio $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]$ on micro-hard -ness and υ_{corr} of EP coatings

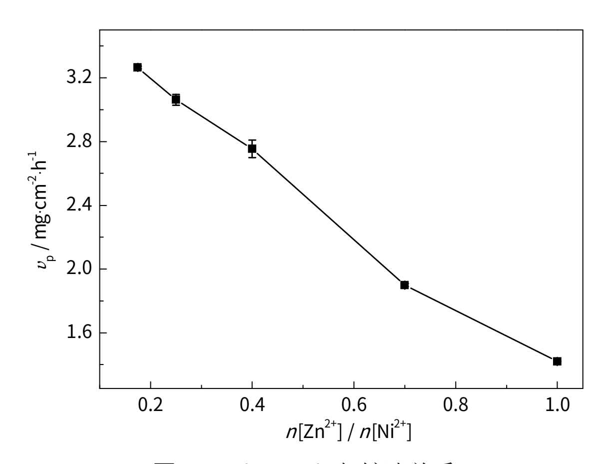


图1 $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]$与镀速关系

Fig.1 Relationship between plating rate and molarity ratio $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]$

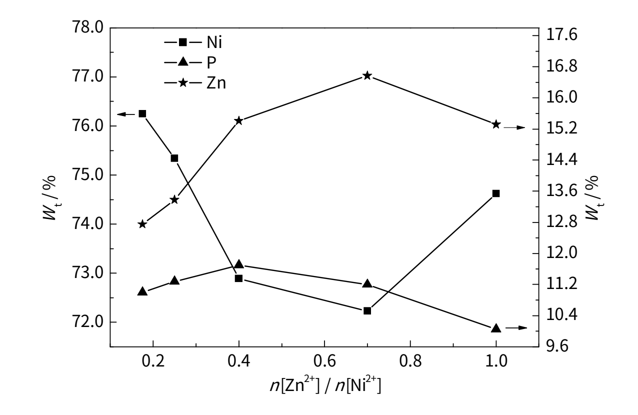


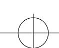
图3 $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]$与镀层Ni, Zn和P含量关系

Fig.3 Dependence of Ni, P and Zn contents of EP coatings on molarity ratio $n[Zn^{2+}]/n[Ni^{2+}]$

表1 实验方案

Table 1 Experiment scheme

Scheme No.	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ g/L	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ g/L	$C_5H_6Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ g/L	$(NH_4)_2SO_4$ g/L	H_2NCSNH_2 mg/L	Plating pH	Plating temperature ℃
No.1	x_1	25.0	50.0	50.0	1.0		
No.2	6.84	x_2	50.0	50.0	1.0		
No.3	6.84	25.0	x_3	50.0	1.0	9.00	90
No.4	6.84	25.0	50.0	x_4	1.0		
No.5	6.84	25.0	50.0	50.0	x_5		



由图2可见，镀层硬度、腐蚀防护性均随镀液中硫酸锌用量增大而线性降低，这主要与镀速降低导致镀层减薄而镀层厚度影响镀层硬度和腐蚀防护性有关。由图3可见，随锌盐用量增大，镀层Zn含量在12.75%~16.57%范围内先升后降，当ξ=0.700时达到极值，与Abdel等[18]报道结果类似。镀层Ni含量的变化规律则与Zn正好相反，从化学成分的角度印证了Zn沉积对Ni沉积的抑制作用。镀层P含量则呈先升后降的走势，但变化幅度较小。

3.2 还原剂的影响

化学镀的动力为主盐金属离子与还原剂之间的自催化反应。还原剂是还原Ni^{2+}、Zn^{2+}所需电子的供体，是化学镀镀液的必要组分之一。化学镀可用还原剂包括次亚磷酸钠、联氨、硼氢化物、甲醛和二甲基胺硼烷、二乙基胺硼烷等。相同pH条件下，次亚磷酸钠作为还原剂时Ni沉积反应的驱动力最大[19]。因此，兼顾经济性与安全性考虑，本文选定次亚磷酸钠作为还原剂，按表1中No.2方案，以其浓度为变量，控制其与镍盐、锌盐总量的摩尔浓度比(记为$n(H_2PO_2^-)/[n(Zn^{2+}+Ni^{2+})]=\delta$)水平实施化学镀。结果发现：当$\delta\leq0.508$时，不仅镀速低($\leq0.41\ mg\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$)，而且镀层不完整并间布黄褐色锈斑，EDS分析亦未能检出Zn；当$\delta\geq2.967$时，镀液失稳，施镀过程中器壁现黑色沉淀。其中δ介于1.000~2.476区间时施镀效果测试结果如图4~6所示。

由图4可见，镀速随还原剂用量增大呈缓慢降低趋势，这与化学镀镀液本身是一个热力学亚稳体系，还原剂浓度越大镀液活性越高、稳定性越低有关。一般情况下，当以次亚磷酸钠为还原剂时，其氧化是化学镀速度的控制步骤[13]。还原剂浓度越大，氧化反应越快，产生的活性的吸附态原子氢H_{ad}的浓度越大，镀速越快。因此，理论上镀速曲线应存在上升区间。但图4曲线并未出现这一区间，这估计与实验浓度水平设计有关。随还原剂用量增大，镀层硬度及其腐蚀防护性均呈下降趋势(图5)，这主要应归因于镀层厚度因镀速降低而减薄。镀层Zn、P含量随还原剂用量增大而逐渐升高，Ni含量则逐渐降低(图6)。镀层Ni、P含量的变化可用Gutzeit化学镀原子氢理论[17]进行解释：次亚磷酸钠浓度越高，P析出反应($H_2PO_2^-+H_{ad}\rightarrow P\downarrow+OH^-+H_2O$以及不对称歧化反应$3H_2PO_2^-=2P\downarrow+OH^-+HPO_3^{2-}+2H_2O$)速度越快，所剩用来发生Ni沉积反应($Ni^{2+}+2H_{ad}\rightarrow Ni\downarrow+2H^+$)的$H_{ad}$越少，因此镀层P含量越高，Ni含量越低。此外，Zn的共沉积也是造成镀层Ni含量降低的重要原因之一。

3.3 络合剂的影响

除主盐和还原剂外，络合剂是化学镀镀液不可或缺的基础组分之一。络合剂的主要作用在于调节镀液中游离态金属离子的浓度，抑制其水解，扩大其稳定存在的pH区间，防止沉淀的产生，对镀液稳定性及其使用寿命、镀速及镀层成分、结构和性能等发挥重要影响，因此成为决定化学镀成败的关键因素

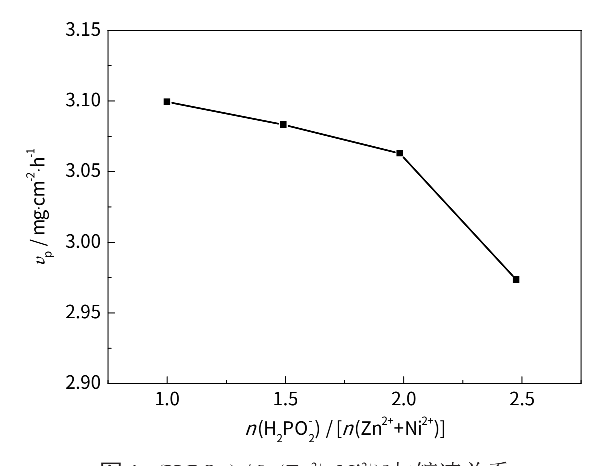


图4 $n(H_2PO_2^-)$ / [$n(Zn^{2+}+Ni^{2+})$]与镀速关系

Fig.4 Relationship between molarity ratio $n(H_2PO_2^-)$ / [$n(Zn^{2+}+Ni^{2+})$] and plating rate

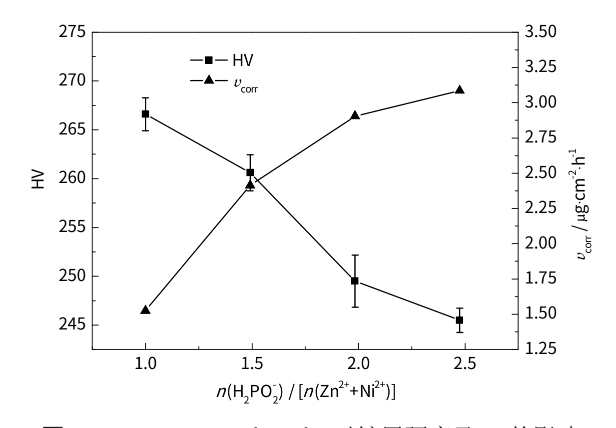


图5 $n(H_2PO_2^-)$ / [$n(Zn^{2+}+Ni^{2+})$]对镀层硬度及v_{corr}的影响

Fig.5 Effects of molarity ratio n $(H_2PO_2^-)$ / [$n(Zn^{2+}+Ni^{2+})$] on micro-hardness and v_{corr} of EP coatings

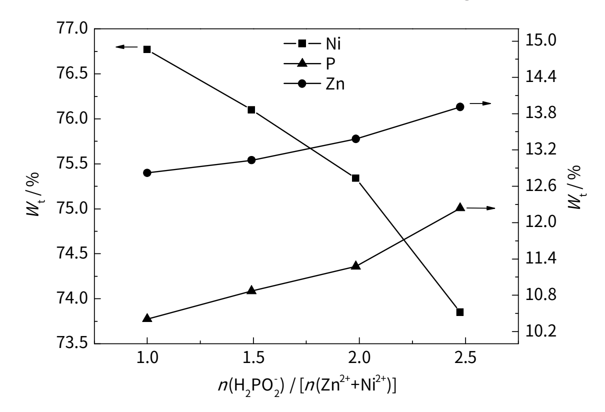


图6 $n(H_2PO_2^-)$ / [$n(Zn^{2+}+Ni^{2+})$]与镀层Ni, Zn和P含量关系

Fig.6 Dependence of Ni, P and Zn contents of EP coatings on molarity ratio $n(H_2PO_2^-)$ / [$n(Zn^{2+}+Ni^{2+})$]

之一[4,19,20]。按表1中No.3方案，以柠檬酸钠浓度为变量，控制其与镍盐、锌盐总量的摩尔浓度比 (记为 $n[Na_3Cit] / n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]=\varepsilon$) 水平实施化学镀。结果发现：当$\varepsilon<0.858$时，镀液不稳，在施镀过程中即自发分解；当$\varepsilon\geqslant0.858$时，镀液稳定且能成功施镀，其中$\varepsilon$水平介于0.858~2.145区间时施镀效果测试结果如图7~9所示。

由图7可见，镀速与柠檬酸钠用量亦成反比，随ε增大，镀速按$\upsilon_p=-3.66\varepsilon+8.53$规律线性降低。柠檬酸钠的减速效应与其络合作用有关：柠檬酸钠的配位基包括一个羟基 (-OH) 和三个羧基 (-COOH)，可与Ni^{2+}、Zn^{2+}等金属离子结合形成非常稳定的环状螯合物，对应稳定常数$\lg\beta$ (NiL)=14.3、$\lg\beta$ (ZnL)=11.4[21]；随柠檬酸钠用量增大络合反应平衡右移，导致镀液中游离态Ni^{2+}浓度降低，从而使Ni沉积反应的速度降低，因此宏观上表现为Ni基镀层的沉积速率下降。据文献[14]报道，在低浓度区间存在镀速随柠檬酸钠浓度增大而提高的现象，并认为这是络合剂吸附在催化表面使次磷酸盐活性增强的结果。笔者认为，这应主要归因于镀液稳定性的增强。

由图8可见，镀层硬度随柠檬酸钠浓度增大而线性降低，与镀层P含量的变化趋势 (图9) 正好相反，符合硬度-成分关系中“磷含量越高，镀层硬度越低”的一般规律[7,22,23]，表明镀层硬度主要受其化学成分的控制，同时与镀层厚度减薄有关。镀层腐蚀防护性曲线 (图8) 呈V字型，即先增强后减弱，$\varepsilon=1.287$时最佳。镀层腐蚀防护性主要取决于由化学组成和相组成所决定的镀层材料在环境介质中的热力学稳定性及其腐蚀动力学，镀层厚度及其微观结构的均匀性和致密性，尤其是孔隙、裂纹等微观/宏观缺陷的数量及其贯穿情况，以及镀层的结合力和应力状态[1,24]等。通常镀层P含量越高，其腐蚀防护性能越好[22]。因此上述腐蚀防护性的增强估计主要与镀层P含量的提高有关。随后镀层腐蚀防护性逐渐恶化，则主要缘于镀层减薄导致其完整性和致密度下降。

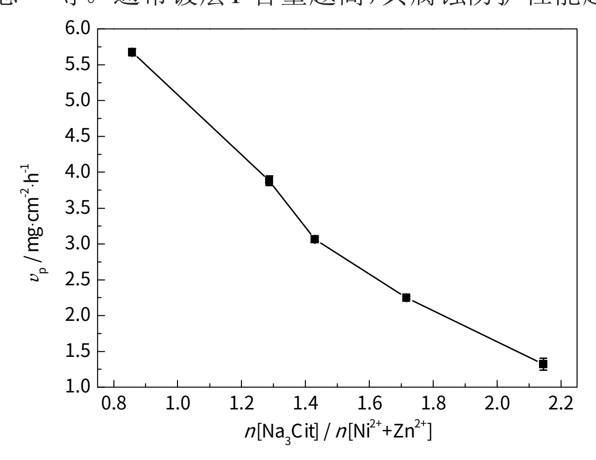


图7 $n[Na_3Cit] / n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]$与镀速关系

Fig.7 Relationship between molarity ratio $n[Na_3Cit]/n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]$ and plating rate

由图9可见，随络合剂用量增大，镀层Zn含量先升后降，但整体变化幅度非常小 (仅0.8%)；镀层Ni含量近线性降低，P含量则近线性升高。其中Ni含量的降低是络合反应平衡右移导致镀液中游离态Ni^{2+}浓度降低，Ni沉积速度及沉积量相应降低的结果。镀层P含量的升高可作如下解释：Ni沉积反应越慢，所剩用来发生P析出反应 ($H_2PO_2^-+H_{ad}\rightarrow P\downarrow+OH^-+H_2O$) 的$H_{ad}$越多，$H_2PO_2^-$与$H_{ad}$结合几率越大，因此P沉积量越多。

3.4 硫酸铵的影响

按表1中No.4方案，以硫酸铵浓度为变量，在20.0~80.0 g/L浓度范围内进行单因素实验，化学镀效果结果如图10~12所示。由图10可见，镀速υ_p与硫酸铵用量c正相关，随c增大，镀速遵循$\upsilon_p=0.047c+0.842$函数关系线性加快，说明在本文镀液体系中硫酸铵具有明显的加速剂功能。硫酸铵在碱性介质中可部分分解产生氨气，两者在水基溶液中组成硫酸

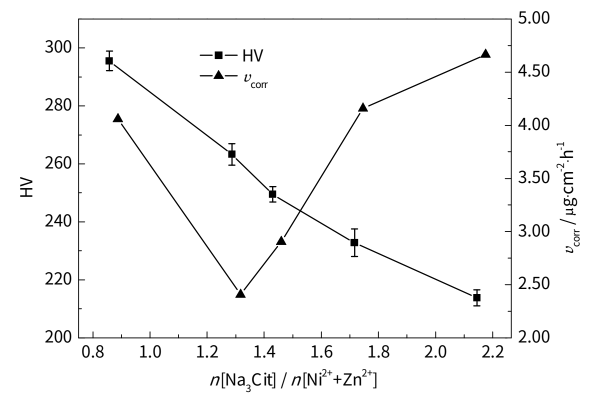


图8 $n[Na_3Cit] / n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]$对镀层硬度及$\upsilon_{corr}$的影响

Fig.8 Effects of molarity ratio $n[Na_3Cit] / n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]$ on micro-hardness and υ_{corr} of EP coatings

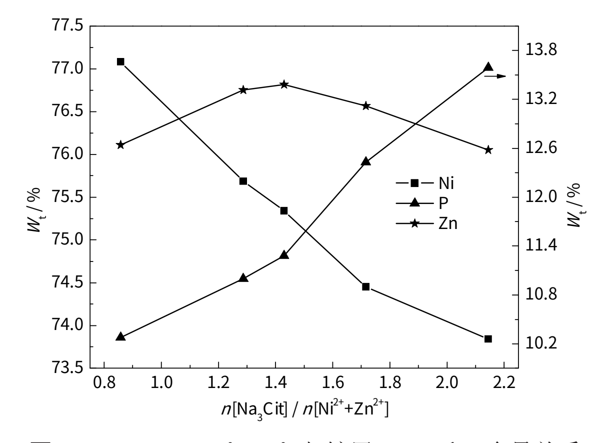
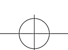


图9 $n[Na_3Cit] / n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]$与镀层Ni, Zn和P含量关系

Fig.9 Dependence of Ni, P and Zn contents of EP coatings on molarity ratio $n[Na_3Cit]/n[Ni^{2+}+Zn^{2+}]$



铵-氨水缓冲对。化学镀镀速对镀液pH值非常敏感，一般镀液pH越低，镀速越低。根据化学镀原子氢理论[17]，化学沉积总是伴随着H^+的产生，即化学镀过程理论上必然导致镀液不断酸化，因此瞬间镀速不断降低，平均镀速亦随之降低。缓冲剂可有效抑制/缓解镀液的酸化，因此有利于阻止/减缓镀速的下降。可见硫酸铵的加速作用主要应归因于硫酸铵-氨水缓冲对的缓冲作用。在一定浓度范围内，硫酸铵用量越大，硫酸铵-氨水缓冲对的浓度越大，其缓冲作用越强，镀液pH值在施镀期间越稳定，因此出现镀速越快的结果。

由图11可见，随硫酸铵浓度增大，镀层硬度线性提高，与镀速 (图10) 及镀层Ni含量 (图12) 变化规律一致，说明镀层硬度同时受镀层厚度及其化学成分影响。镀层腐蚀防护性则逐渐降低，且当浓度过大 (>65 g/L) 时，降幅明显加大，这估计与镀速加快导致镀层孔隙率提高有关。镀层Zn含量随硫酸铵用量增大而迅速降低 (图12)，说明硫酸铵对Zn沉积具有明显的抑制效应，且浓度越大，抑制效应越明显。镀层Ni含量的变化规律与Zn的正好相反。镀层P含量则受硫酸铵用量的影响甚微，在所考察的浓度范围内，P含量变化幅度仅0.41%。

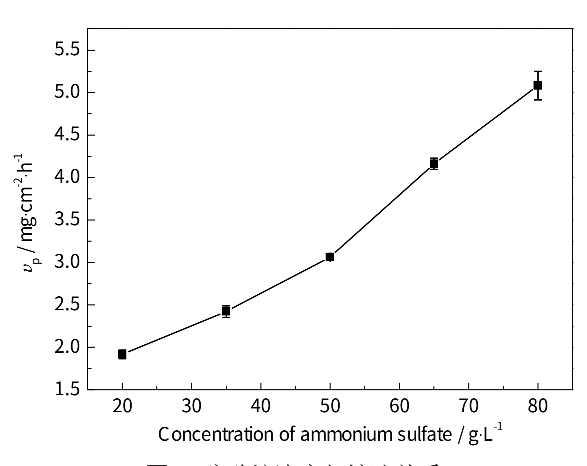


图10 硫酸铵浓度与镀速关系

Fig.10 Relationship between concentration of ammonium sulfate and plating rate

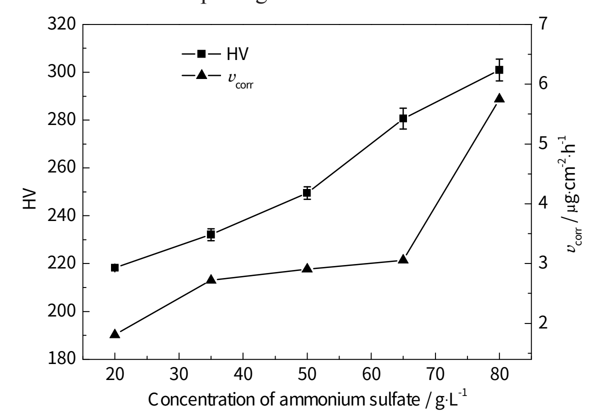


图11 硫酸铵浓度对镀层硬度及υ_{corr}的影响

Fig.11 Effects of concentration of ammonium sulfate on micro-hardness and υ_{corr} of EP coatings

3.5 稳定剂的影响规律

研究发现，稳定剂是本文镀液体系的必要组分之一。当稳定剂零添加或添加量过低时，镀液均不稳定，甚至预热期间即严重自分解。文献[4]以Pb^{2+}为Ni-Zn-P镀液的稳定剂，笔者从环保角度考虑，选择硫脲作为稳定剂，并以其浓度为变量，按表1中No.5方案实施化学镀，结果如图13~15。由图13可见：低浓度下硫脲兼有一定的加速剂功能，随其用量增大镀速近线性加快，至1.00 mg/L时加速作用趋于饱和，超过1.25 mg/L时镀速则急剧下降。硫脲的加速作用可能与其在金属表面吸附后有强烈的加速电子交换倾向，改变阴、阳极过电位，起电化学催化作用[1]有关。稳定剂既能通过掩蔽催化活性中心抑制镀液的自发分解，使施镀过程在控制下有序进行，另一方面，稳定剂又是毒化剂[1]，因此，当硫脲用量过大时出现镀速急剧降低甚至停镀的结果。

由图14可见：镀层硬度与镀速具有相似的变化规律，这种结果估计与硬度测试结果主要受镀层厚度影响有关。适量的稳定剂对镀层腐蚀防护性无明显影响，但镀液一旦被毒化，镀层腐蚀防护性则急剧恶化 (图14)，这应缘于镀层减薄导致其完整性遭受严重破坏。由图15可见：随硫脲用量加大，镀层Zn，P含量均呈下降趋势，Ni含量则逐渐提高，但各成分变化幅度均十分有限。

4 典型试样SEM，EDS和XRD分析

基于上述镀液对施镀效果影响规律的研究结果，确定镀液典型配方如下：30.0 g/L硫酸镍、6.84 g/L硫酸锌、25.0 g/L次亚磷酸钠、50.0 g/L柠檬酸钠、50.0 g/L硫酸铵和1.0 mg/L硫脲。按典型配方配制镀液，控制其初始pH值9.0，施镀温度90 ℃，施镀时

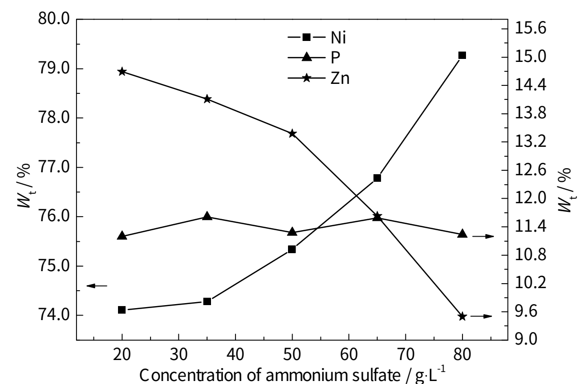
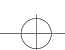


图12 硫酸铵浓度与镀层Ni, Zn和P含量关系

Fig.12 Dependence of Ni, P and Zn contents of EP coatings on concentration of ammonium sulfate



间1.5 h实施化学镀，镀后可见试样表面被覆一层完整、均匀、光滑的暗灰色镀层。镀层金相测厚结果表明：镀层厚度为10.06 μm。镀层表面SEM照片如图16。可见Ni-Zn-P镀层表面平整、均匀，结构致密，无孔隙、裂纹等微观缺陷，胞状/球状及条带状形貌特征十分鲜明。镀层由大量胞状/球状微粒相对有序地紧密堆积而成，微粒尺寸分布并不完全均匀，部分微粒凸起，且凸起部分均呈规则的球形。微粒“队列”形成的条带呈明显的择优取向，即与基体表面金相打磨时残留的划痕方向一致；条带与条带之间界面清晰。镀层的上述形貌缘于其层叠状生长方式：施镀过程中，原子优先在基体表面的高能活性点如位错、露头、气孔、裂纹和划痕等位置沉积形核并为实现最小表面张力以球状方式不断长大，至相互接触完成横向铺展；原有球状物沿纵向继续生长，新的形核、长大过程在前期形成的镀层表面同时发生；如此周而复始，随着沉积时间的延长，最终形成具有一定厚度的胞状交叠的合金镀层。

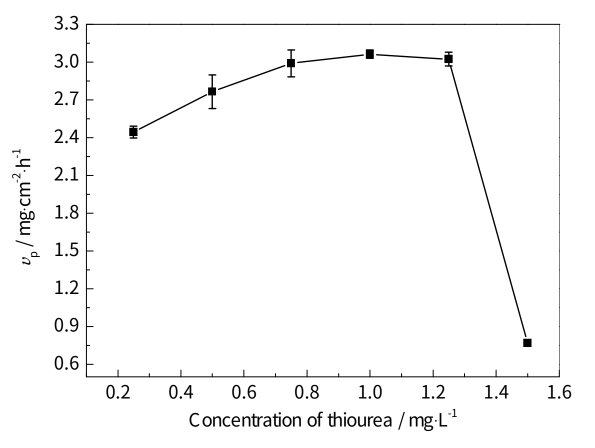


图13 硫脲浓度与镀速关系

Fig.13 Relationship between concentration of thiourea and plating rate

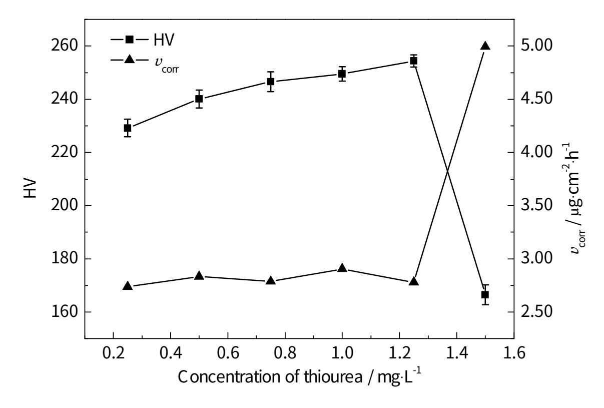


图14 硫脲浓度对镀层硬度及v_{corr}的影响

Fig.14 Effects of concentration of thiourea on micro-hardness of and v_{corr} EP coatings

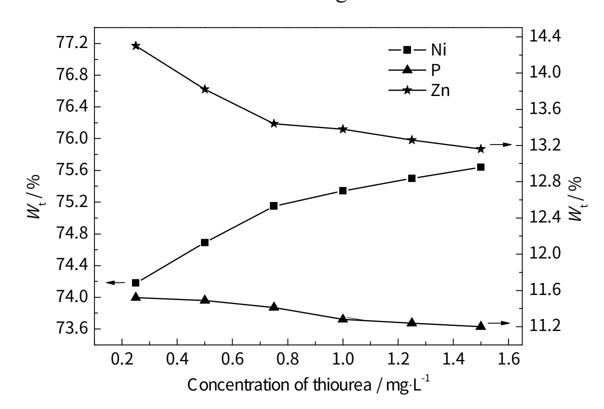


图15 硫脲浓度与镀层Ni, Zn和P含量关系

Fig.15 Dependence of Ni, P and Zn contents of EP coatings on concentration of thiourea

镀层典型EDS谱如图17所示。可见镀层主要由Ni、Zn和P组成。值得注意的是，谱图中同时出现C、O和Fe的信号峰。其中C、O信号无疑由外来污染物 (包括镀层主要元素的氧化物) 产生。Valova等[4]认为：Fe信号源于镀层，即Fe的溶解、Fe/Ni置换及其与Ni、P共沉积造成镀层化学组成中含Fe。笔者研究发现，Fe的信号峰并非在所有镀层或同一镀层不同微区的EDS中均出现。因此与Bouanani等[5]观点一致，笔者倾向于Fe峰缘于镀层过薄或局部存在孔隙、裂纹等缺陷来自基体的判断。

典型镀样XRD图谱如图18。可见在2θ=44.65°和82.33°处分别出现尖锐的衍射峰。由于与Fe的衍射数据 (PDF 06-0696) 更加匹配，因此与Bouanani等[5]观点一致，笔者认为其是来自基体材料的“噪声”，而非文献[6,15]所认为的镀层的立方Ni相。除此之外，仅在2θ=44°附近出现一个典型的宽矮而平缓

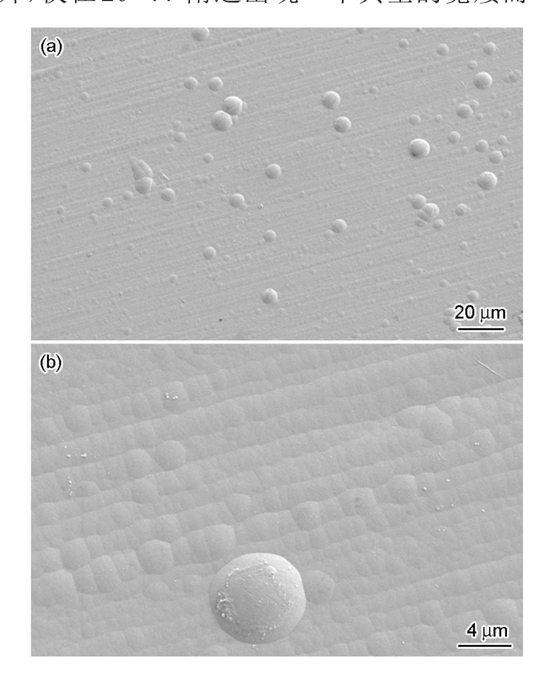
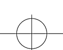


图16 典型Ni-Zn-P化学镀镀层表面SEM像

Fig.16 Surface SEM micrographs of typical Ni-Zn-P EP coating. (a) low times, (b) high times



的“馒头”峰，说明镀层主要由非晶相、微晶相或其混合物组成。由于“馒头”峰的位置正好与Ni (111) 衍射峰位置吻合，未出现Zn、P或其化合物的峰位，说明Zn、P原子均固溶于面心立方 (fcc) Ni晶格中造成晶格畸变，主峰宽化，第二、第三强峰消失。Bouanani等[5]综合TEM数据发现：Ni-Zn-P镀层合金由非晶相基质和均匀分布其间的具有fcc镍结构的单一晶相组成，Zn、P以间隙原子存在于fcc镍晶格。

5 典型试样腐蚀防护性能测试

对典型Ni-Zn-P镀态试样及对应空白试样进行腐蚀防护性能对比测试，结果列于表2。可见Ni-Zn-P镀层具有较强的抗盐、抗强碱腐蚀能力，其中抗盐水腐蚀能力最强，平均腐蚀速率仅为基体的29.86%。值得注意的是，表2出现碱性介质中镀层试样腐蚀速率高于基体的结果，但这并不能说明镀层抗碱腐蚀能力差，而与铁基材料的钝化特性有关。事实上，镀层试样在碱性介质中测试期间无任何明显的腐蚀迹象 (包括点蚀)。在抗强酸腐蚀能力方面，Ni-Zn-P镀层与基体相当，即对基体无明显保护能力，因此不宜直接用于酸性使役环境。

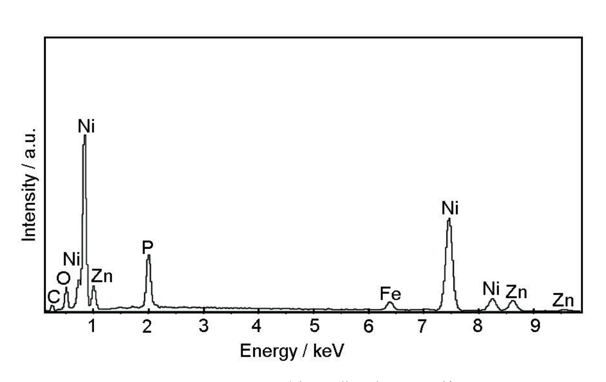


图17 Ni-Zn-P镀层典型EDS谱

Fig.17 Typical EDS spectra of Ni-Zn-P EP coating

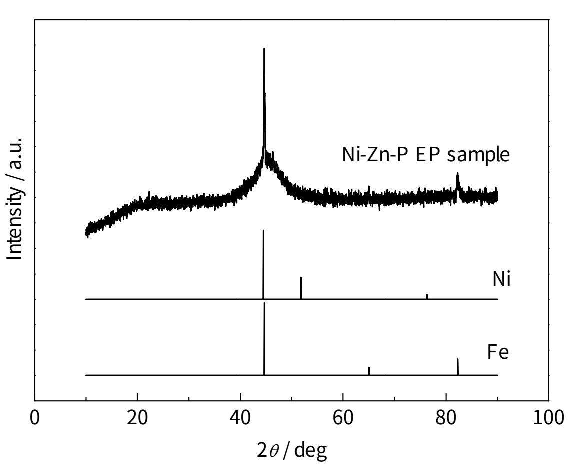


图18 典型Ni-Zn-P化学镀试样XRD谱

Fig.18 XRD spectra of typical Ni-Zn-P EP sample

表2 全浸腐蚀实验结果

Table 2 Results of total immersion corrosion test ($\mu g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)

(mass fraction / %)

Sample type	50 mL/L H_2SO_4	100 g/L NaOH	3.5% NaCl
Ni-Zn-P coating sample	2.26×10^4	19.138	3.093
20# steel sample	2.53×10^4	0.624	10.356

6 结论

(1) 利用所研究的镀液体系，可以成功实现Zn、P含量可控的Ni-Zn-P三元合金镀层的化学镀制备，其中Zn含量最高可达16.57%。

(2) 在所考察的5种镀液组分中，对镀层Zn含量影响最大的是硫酸锌及硫酸铵，适量提高硫酸锌浓度或降低硫酸铵浓度，均有利于获得高Zn镀层；对镀速影响最大的是硫酸锌、柠檬酸钠及硫酸铵，适量降低硫酸锌、柠檬酸钠浓度或提高硫酸铵浓度，均有利于加快镀速；镀层硬度与镀速正相关；除硫酸铵单因素实验外，镀层腐蚀防护性与镀速正相关。

(3) 镀层表面平整、均匀、致密，无孔隙、裂纹等微观缺陷，胞状/球状及条带状微观形貌特征鲜明；镀层主要由非晶、微晶或其混合相组成，其中Zn、P原子固溶于面心立方Ni晶格中；镀层耐盐、耐碱腐蚀能力较强。

参考文献

[1] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000

[2] 刘新民, 刘越. MID工艺制程电路图案金属化工艺 [J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(4): 27

[3] 徐超, 贾成厂, 郭宏等. 化学镀镍工艺对金刚石/铜复合材料表面镀层性能的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(11): 1500

[4] Valova E, Georgive I, Armyanov S, et al. Incorporation of Zinc in electroless deposited nickel- phosphorus alloys I. A comparative Study of Ni-P and Ni-Zn-P coatings deposition, structure and composition [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(4): C266

[5] Bouanani M, Cherkaoui F, Fratesi R, et al. Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath [J]. J. Appl. Electrochem., 1999, 29: 637

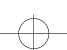
[6] 朱绍峰, 吴玉程, 黄新民等. 化学沉积Ni-Zn-P合金及其冲蚀特性 [J]. 功能材料, 2010, 41(7): 1181

[7] 黄燕滨, 许晓丽, 卢亚辉等. 化学镀Ni-P复合覆层设计与耐蚀性能研究 [J]. 中国表面工程, 2003, 6: 13

[8] 成少安, 李志章, 姚天贵等. 化学镀牺牲阳极复层的研制及其抗蚀特性和机理的研究 [J]. 浙江大学学报, 1993, 27(4): 487

[9] Narayanan T, Baskaran I, Krishnaveni K, et al. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200: 3438

[10] Schlesinger M, Meng X Y. The microstructure and electrochemical



properties of electroless zinc-nickel-phosphorus alloy [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(2): 406

[11] Conde A, Arenas M A, de Damborenea J J. Electrodeposition of Zn- Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 1489

[12] 王殿龙, 宫玉梅. 酸性化学镀Ni-Zn-P工艺的研究 [J]. 电镀与环保, 2009, 29(2): 39

[13] Bouanani M, Cherkaoui F, Cherkaout1 M, et al. Ni-Zn-P alloy deposition from sulfate bath: Inhibitory effect of zinc [J]. J. Appl. Electrochem., 1999, 29: 1171

[14] 魏林生, 章亚芳, 蒋柏泉. 化学镀镍-磷-锌合金工艺条件的优化及其动力学研究 [J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(9): 12

[15] 王森林, 徐旭波, 吴辉煌. 化学沉积Ni-Zn-P合金制备和腐蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 297

[16] 李峰, 张世超. 化学镀制备锡-锌-镍合金锂离子电池阳极材料 [J]. 电镀与环保, 2012, 32(1): 32

[17] Gutzeit G. An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution [J]. Plating, 1959, 46(10): 1153

[18] Hamid Z A, Ghanem W A, Abo El Enin S A. Process aspects of electroless deposition for nickel-zinc-phosphorous alloys [J]. Surf. Interface Anal., 2005, 37: 792

[19] 费锡明, 陈永言. 电极电势-pH图在化学镀中的应用 [J]. 武汉大学学报 (自然科学版), 1991, 3: 93

[21] 方景礼. 电镀配合物——理论与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007

[22] 胡信国, 王殿龙, 戴长松等. 不同磷含量化学镀镍层的硬度和耐蚀性能 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(3): 18

[23] 王辉, 杨贵荣, 马颖等. Ni-P功能梯度层及均质Ni-P化学镀层的磨损性能 [J]. 材料保护, 2010, 43(3): 1

[24] 刘建, 梁小平, 刘磊等. 酚醛塑料化学镀Ni-P合金镀层的显微结构与摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2012, 32(4): 345

[25] 蔡晓兰, 张永奇, 贺子凯. 化学镀镍磷络合剂对磷含量的影响 [J]. 表面技术, 2003, 32(2): 28

